

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年5月12日 (12.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/042624 A1

(51) 国際特許分類:  
C08L 9/02, 33/06, 67/00, 71/03, 77/00

C08J 3/24,

(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田市神保町1丁目1番17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016106

(22) 国際出願日: 2004年10月29日 (29.10.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-373328

2003年10月31日 (31.10.2003) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 梅津 清徳 (UMETSU, Kiyonori) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 増田 浩文 (MASUDA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 江尻 和弘 (EJIRI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND FORMED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物及び成形品

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which is prepared by subjecting 20 to 95 wt % of at least one resin (A) of a polyamide resin (A1) and a polyester resin (A2), which has a melting point of 160 to 300°C and a bending elastic modulus at 23°C of 10,000 kgf/cm<sup>2</sup> or less, and 5 to 80 wt % of at least one rubber (B) selected from the group consisting of an acrylic rubber (B1), a nitrile rubber (B2), a hydrogenated nitrile rubber (B3) and an epihalohydrin rubber (B4) to dynamic crosslinking while kneading them. The thermoplastic elastomer composition can provide a formed article which exhibits excellent heat resistance, a reduced compression set and excellent fatigue resistance.

(57) 要約: 融点が160~300°C、温度23°Cにおける曲げ弾性率が10,000 kgf/cm<sup>2</sup>以下であるポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A)20~95重量%と、アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエビハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種のゴム(B)5~80重量%と、を混練しながら動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。この発明によると、耐熱性に優れ、圧縮永久歪みが小さく、かつ、耐疲労性に優れる成形品を与えることのできる熱可塑性エラストマー組成物を提供することができる。

WO 2005/042624 A1

## 明 細 書

### 熱可塑性エラストマー組成物及び成形品

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ポリアミド樹脂及び／又はポリエステル樹脂と、特定のゴムとから成る熱可塑性エラストマー組成物に関し、詳しくは、耐熱性に優れ、さらに圧縮永久歪み及び耐疲労性が改良された熱可塑性エラストマー組成物に関する。

#### 背景技術

- [0002] ポリアミド又はポリエステルのブロックと、ポリエーテルのブロックとが結合してなるブロック共重合体であるポリアミド系エラストマーやポリエステル系エラストマーは、機械的特性に優れ、かつ適度な柔軟性を有する熱可塑性エラストマーである。しかしながら、これらのエラストマーは、ゴム状弾性体としての用途に利用するためには硬度が高く、また、耐熱性や圧縮永久歪みに劣る。そのため、これらの特性を改良する方法として上記エラストマーにゴムを混合する方法が試みられており、種々のゴムブレンド技術が提案されている。
- [0003] 近年は、伸びや圧縮永久歪み等を改良するために、前記エラストマーマトリクス中に架橋ゴム粒子を微分散させることが提案されている。
- [0004] 例えば特許文献1は、ゲル分を20%以上含有する架橋ゴム成分をポリエステルエラストマー成分中に分散混合してなる熱可塑性エラストマー組成物を提案している。具体的には、この文献では、架橋カルボキシ変性ニトリルブタジエンゴムを、ポリエーテルエステルエラストマーにブラベンダを用いて混練した組成物が開示されている。しかし、エラストマー中に架橋ゴム成分を単に分散混合させるだけでは圧縮永久歪みを十分改良するまでには至らない。
- [0005] 一方、特許文献2は、ポリアミド系エラストマー又はポリエステル系エラストマーと、架橋ゴムのコア層と架橋性基を有するゴムのシェル層から成るコア-シェル二層構造を有するゴム粒子とを架橋剤の存在下に混練して、主にシェル層を架橋させながら該ゴム粒子をエラストマー中に分散させる方法を提案している。しかしながら、この方法によると、引張特性や圧縮永久歪みは改良されるものの、耐熱性が劣るという問題が

ある。

- [0006] 特許文献3では、アクリレートゴム、エチレン-アクリレートゴム又はそれらの組合せのゴムと、ポリエステル、ポリカーボネート又はポリフェニレンオキシド、又はそれらの組合せと、からなる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。特に、この文献においては、上記ゴムとして、多官能性オキサゾリン、オキサジン、イミダゾリン、カルボジイミド又はそれらの組合せの架橋剤により少なくとも部分的に架橋したゴムを使用する熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかしながら、この文献記載の組成物の成形品も圧縮永久歪みの改善は不十分であり、耐疲労性に劣るという問題があった。

特許文献1:特開平5-79256号公報

特許文献2:特開平8-231770号公報

特許文献3:特開平11-246749号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、耐熱性に優れ、圧縮永久歪みが小さく、かつ、耐疲労性に優れた成形品を与えることのできる熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定範囲の融点と特定値以下の曲げ弾性率とを有するポリアミド樹脂やポリエステル樹脂と、特定のゴムとを混練しながら動的架橋させてなる熱可塑性エラストマー組成物が上記目的を達成することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

- [0009] かくして本発明によれば、以下の発明1-5が提供される。

1. 融点が160-300℃、温度23℃における曲げ弾性率が10,000kgf/cm<sup>2</sup>以下であるポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A)20-95重量%と、

アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエピハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種のゴム(B)5-80重量%と、

を混練しながら動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。

2. 前記樹脂(A)が、可塑剤を含有しており、  
前記可塑剤の含有量が、前記樹脂(A) 100重量部あたり、1〜50重量部である上記1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
3. 前記ゴム(B)が、ゲル分を含有しており、  
前記ゲル分の含有量が、前記ゴム(B)全体100重量%に対して、30〜100重量%である上記1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
4. 前記ゴム(B)の粒子が、前記樹脂(A)のマトリックス中に微分散している上記1〜3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
5. 上記1〜4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を160〜350℃で成形してなる成形品。

#### 発明の効果

- [0010] 本発明によれば、架橋したゴム粒子がポリアミド樹脂やポリエステル樹脂のマトリックス中に微分散した熱可塑性エラストマー組成物が提供される。この熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性に加えて、圧縮永久歪みが小さく、かつ耐疲労性に優れる成形品を与えることができるので、シール、ホース、自動車のブーツ等、種々のゴム部品として好適に使用できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、融点が160〜300℃で、温度23℃における曲げ弾性率が $10,000\text{kgf}/\text{cm}^2$  (23℃)以下であるポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A) 20〜95重量%と、アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエピハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種のゴム(B) 80〜5重量%と、を混練しながら動的架橋させて成るものである。

#### [0012] 樹脂(A)

本発明の樹脂(A)は、ポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)、あるいは、これらの樹脂の混合物である。

#### [0013] ポリアミド樹脂(A1)

本発明に用いるポリアミド樹脂(A1)は、酸アミド結合(−CONH−)を有する重合体

である。

このような重合体としては、例えば、ジアミンと二塩基酸との重縮合により得られる重合体、ジホルミルなどのジアミン誘導体と二塩基酸との重縮合により得られる重合体、ジメチルエステルなどの二塩基酸誘導体とジアミンとの重縮合により得られる重合体、ジニトリル又はジアミドとホルムアルデヒドとの反応により得られる重合体、ジイソシアナートと二塩基酸との重付加により得られる重合体、アミノ酸又はその誘導体の自己縮合により得られる重合体、ラクタムの開環重合により得られる重合体、などが挙げられる。またこれらのポリアミド樹脂は、ポリエーテルブロックを含有していてもよい。

[0014] これらのポリアミド樹脂の具体例としては、ポリカプラミド(6-ナイロン)、ポリヘキサメチレンアジポアミド(66-ナイロン)、ポリヘキサメチレンセバカミド(610-ナイロン)、ポリウンデカンアミド(11-ナイロン)、ポリラウリンアミド(12-ナイロン)、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸(7-ナイロン)、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸(9-ナイロン)などが挙げられる。これらの中でも、汎用性及び耐熱性などの観点から、6-ナイロン、66-ナイロン、12-ナイロン及び11-ナイロンが好ましい。

[0015] 本発明に用いるポリアミド樹脂(A1)の重合度は、通常、90-600、好ましくは100-500である。

[0016] ポリエステル樹脂(A2)

本発明に用いるポリエステル樹脂(A2)はエステル結合を有する重合体であって、通常、多価アルコールと多塩基酸又は多塩基酸エステル化合物との重縮合により得られる。

[0017] 本発明においてポリエステル樹脂(A2)としては、例えば、アルキッド樹脂、マレイン酸樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの一般的に知られているポリエステル樹脂を用いることができる。

[0018] 多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどが用いられる。また、多塩基酸としては、フタル酸、フマル酸、アジピン酸などが用いられる。

[0019] これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、多価アルコールとしては、エ

チレングリコール、ブチレングリコール又はトリメチレングリコールを用いることが好ましい。また、多塩基酸としては、フタル酸を用いて得られるポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましい。

- [0020] なお、本発明においては、ポリエステル樹脂としては、ポリエーテルブロックを共重合成成分として有さないものが好ましい。ポリエーテルブロックを有するポリエステル樹脂を用いると、耐熱性が低下するおそれがある。
- [0021] 本発明に用いるポリエステル樹脂(A2)の重量平均分子量は、通常、40,000〜100,000、好ましくは60,000〜100,000である。
- [0022] 本発明で用いるポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)は、融点が160〜300℃であり、好ましくは165〜270℃、より好ましくは170〜220℃のものである。融点が低すぎると得られる熱可塑性エラストマーの耐熱性が劣り、逆に高すぎると加工時にポリアミド樹脂(A1)、ポリエステル樹脂(A2)が劣化する可能性がある。なお、ポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)の融点は、示差走査型熱量計を用いて、融解熱のピーク温度より求められる。
- [0023] 本発明に用いるポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)は、温度23℃における曲げ弾性率が、10,000kgf/cm<sup>2</sup>以下であり、好ましくは8,000kgf/cm<sup>2</sup>以下、より好ましくは7,000kgf/cm<sup>2</sup>以下である。なお、曲げ弾性率の下限は、特に限定されないが、通常2,000kgf/cm<sup>2</sup>程度である。曲げ弾性率が大きすぎると圧縮永久歪性に劣る。
- [0024] 本発明においては、曲げ弾性率が上記範囲となるポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)として、可塑剤を含有するポリアミド樹脂組成物及び可塑剤を含有するポリエステル樹脂組成物を用いることが好ましい。
- [0025] 可塑剤としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸-ヒドロキシエチル-2-エチルヘキシルなどのフタル酸エステル化合物;リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸デシルジフェニル、リン酸トリエチルなどのリン酸エステル化合物;トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット

酸トリ-*n*-オクチルなどのトリメリット酸エステル化合物;アジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジブトキシエチル、アジピン酸ジイソノニルなどのアジピン酸エステル化合物;アゼライン酸ジ-*n*-ヘキシル、アゼライン酸ジ-(2-エチルヘキシル)などのアゼライン酸エステル化合物;ブチルベンゼンスルホンアミドなどのスルホンアミド誘導体;セバシン酸ジ-(2-エチルヘキシル)などのセバシン酸エステル化合物; *n*-オクチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-ブチル-ヒドロキシベンゾエートなどのヒドロキシベンゾエート;などが挙げられる。

これらのなかでもフタル酸エステル化合物、スルホンアミド誘導体、ヒドロキシベンゾエートが好ましく、フタル酸-ヒドロキシエチル-2-エチルヘキシル、ブチルベンゼンスルホンアミド、*n*-オクチル-4-ヒドロキシベンゾエートがより好ましい。

[0026] 可塑剤の含有量は、ポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A)100重量部あたり、通常、1〜50重量部、好ましくは5〜30重量部である。可塑剤含有量が少なすぎると樹脂(A)の曲げ弾性率が大きくなりすぎる傾向があり、逆に多すぎると耐熱性が悪化するおそれがある。

[0027] 樹脂(A)に可塑剤を配合するには、ブラベンダ、二軸押出機、ニーダーなどの混合機を用いて、160〜350℃で樹脂(A)と可塑剤とを均一になるまで十分に混合すればよい。可塑剤を、樹脂(A)とゴム(B)とを混練する段階で添加すると、可塑剤が、樹脂(A)とゴム(B)との双方に分配されてしまうため、樹脂(A)の曲げ弾性率が十分に低下せず、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の効果、特に耐疲労性等の改善効果が有効に発現しないので好ましくない。

[0028] ゴム(B)

本発明に用いるゴム(B)は、アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエピハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種からなるものである。好ましくは、本発明のゴム(B)は、アクリルゴム(B1)又は水素化ニトリルゴム(B3)の少なくとも一種からなるものである。

[0029] 本発明においては、ゴム(B)は後述する動的架橋に適する架橋性基を有する必要がある。この架橋性基は、一般的にゴム加工で使用される架橋剤と反応し得るものとして知られている架橋性基であればよく、また、用いる架橋剤の種類によって適宜選

択されればよいが、ハロゲン含有基、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。

[0030] ゴム(B)のムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)は、好ましくは10〜150であり、より好ましくは20〜120、特に好ましくは30〜100である。ムーニー粘度が低すぎると圧縮永久歪みが大きくなるおそれがあり、逆に高すぎると成形加工性が劣る可能性がある。

[0031] ゴム(B)としては、ゲル(ゲル分ともいう。)を含有するものを好ましく用いることができる。ゴム(B)のゲル含有量は、ゴム(B)全体100重量%に対して、好ましくは30〜100重量%、より好ましくは50〜100重量%、特に好ましくは60〜100重量%である。ゲル含有量が上記範囲にあると圧縮永久歪みがより小さい熱可塑性エラストマー組成物が得られる。ゲル分は、ゴム(B)中に均一に分散していることが好ましい。

[0032] なお、ゴム(B)のゲル含有量は以下の方法により測定することができる。すなわち、所定量のゴム(B)を該ゴムの良溶媒で溶解させた後、溶液を80メッシュの金網等のフィルターで濾過し、フィルター上に捕捉された溶媒不溶解分を乾燥して重量を測定し、当初の所定量に対する重量割合として算出される。

[0033] アクリルゴム(B1)

アクリルゴム(B1)は、分子中に、アクリル酸エステル単量体又はメタクリル酸エステル単量体〔以下、(メタ)アクリル酸エステル単量体と略記する。〕単位を含有する。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、アクリルゴム(B1)全体100重量%に対して、好ましくは55〜99.5重量%、より好ましくは85〜99重量%、特に好ましくは95〜98重量%であり、残余に(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体の単位を有する。

[0034] (メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体などが挙げられる。

[0035] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数1〜8のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましい。

具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)



)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

これらの中でも(メタ)アクリル酸エチル及び(メタ)アクリル酸n-ブチルが好ましく、アクリル酸エチル及びアクリル酸n-ブチルが特に好ましい。

[0036] (メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数2〜8のアルコキシアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましい。

具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。

これらの中でも(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル及び(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルが好ましく、アクリル酸2-エトキシエチル及びアクリル酸2-メトキシエチルが特に好ましい。

[0037] 本発明において用いられるアクリルゴム(B1)には、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位以外に、(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体単位を含有していてもよい。共重合可能な単量体としては、例えば、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、芳香族ビニル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、アミド基含有(メタ)アクリル単量体、多官能性ジ(メタ)アクリル単量体、その他のオレフィン系単量体などが例示される。

[0038] 共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、ブタジエン、クロロプレン、ピペリレンなどが挙げられる。

非共役ジエン単量体としては、1, 2-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、ノルボルナジエンなどが挙げられる。

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルが例示される。

アミド基含有(メタ)アクリル単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙

げられる。

その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でもエチレン及び酢酸ビニルが好ましい。

[0039] 上記(メタ)アクリル酸エステル単量体以外の単量体を共重合する場合は、アクリルゴム(B1)全体100重量%に対して、45重量%以下、好ましくは15重量%以下、より好ましくは5重量%以下の割合で含有させて、共重合するのが望ましい。

[0040] さらに、上述の(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な他の単量体として、動的架橋に適する架橋性基を含有する架橋性基含有単量体を使用することが好ましい。このような架橋性基含有単量体としては、ハロゲン含有基、エポキシ基又はカルボキシ基を有する単量体が挙げられる。

[0041] ハロゲン含有基を有する単量体としては、2-クロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン含有ビニルエーテル;クロロメチルスチレンなどのハロゲン含有スチレン誘導体;ビニルクロロアセテートなどのハロゲン含有ビニルアセテート;などが挙げられる。

[0042] エポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0043] カルボキシ基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸又はエチレン性不飽和多価カルボン酸;マレイン酸モノブチル、フマル酸モノブチルなどのブテンジオン酸モノアルキルエステル;マレイン酸モノシクロアルキル、フマル酸モノシクロアルキルなどのブテンジオン酸モノシクロアルキルエステル;などが挙げられる。

[0044] これらの架橋性基含有単量体の使用量は、全重合単量体中、好ましくは0.5〜10重量%、より好ましくは1〜5重量%である。架橋性基含有単量体の使用量が少なすぎると、動的架橋が十分に進行せずにゴムの分散性が損なわれるおそれがあり、逆に多すぎると、アクリルゴム(B1)の重合工程において安定にゴム(B1)を重合できない可能性がある。

[0045] また、アクリルゴム(B1)にゲル分を含有させる場合には、(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な他の単量体として、重合反応中に自発的な架橋が可能であり

、かつ、ビニル基を2以上有する不飽和架橋性基含有単量体を使用することが好ましい。

[0046] 上記不飽和架橋性基含有単量体の例としては、ジビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼンなどの多官能ビニル化合物;ジアリルフタレート、ジアリルフマレートなどのジアリル化合物;トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングルコールジメタアクリレートなどの多官能アクリレート;などが挙げられる。

[0047] 不飽和架橋性基含有単量体の使用量は、アクリルゴム(B1)の重合に用いる全単量体量に対して、好ましくは0.2〜1.5重量%、より好ましくは0.3〜1.0重量%である。

[0048] ニトリルゴム(B2)

ニトリルゴム(B2)は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、共役ジエン単量体及び必要に応じて加えられるこれらと共重合可能なその他の単量体を共重合してなるゴムである。

[0049]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、中でも、アクリロニトリルが好ましい。ニトリルゴム(B2)の共重合に用いる $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体の量は、重合に用いる全単量体中、好ましくは30〜80重量%、より好ましくは35〜60重量%である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量が少なすぎると耐油性が劣るおそれがあり、多すぎると耐寒性が劣る可能性がある。

[0050] 共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。

[0051] 必要に応じて加えられる、上記単量体と共重合可能な単量体としては、アクリルゴム(B1)の説明で述べたと同様の、動的架橋に適する架橋性基含有単量体、ゲルを含有させる場合に好適な不飽和架橋性基含有単量体などを、それぞれ前述と同程度量使用することができる。

[0052] 水素化ニトリルゴム(B3)

水素化ニトリルゴム(B3)は、ニトリルゴム(B2)の主鎖の炭素-炭素不飽和結合を

水素化して成るゴムである。

[0053] 水素化ニトリルゴム(B3)においても、必要に応じて加えられる、上記単量体と共重合可能な単量体としてアクリルゴム(B1)の説明で述べたと同様の、動的架橋に適する架橋性基含有単量体、ゲルを含有させる場合に好適な不飽和架橋性基含有単量体などを、それぞれ前述と同程度量使用することができる。

[0054] エピハロヒドリンゴム(B4)

エピハロヒドリンゴム(B4)は、エピハロヒドリン単量体(b41)〔以下、「単量体(b41)」と記すことがある。〕の開環重合体、又は、単量体(b41)及びこれと共重合可能な単量体との開環共重合体である。

[0055] エピハロヒドリン単量体(b41)としては、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、2-メチルエピクロロヒドリンなどが挙げられるが、なかでもエピクロロヒドリンが好ましい。

[0056] 単量体(b41)と共重合可能な単量体としては、アルキレンオキシド単量体(b42)〔以下、「単量体(b42)」と記すことがある。〕や、エポキシ基含有架橋性単量体(b43)〔以下、「単量体(b43)」と記すことがある。〕などが挙げられる。

[0057] アルキレンオキシド単量体(b42)としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシ-4-クロロペンタンなどの鎖状アルキレンオキシド; 1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサンなどの環状アルキレンオキシド; などが例示される。

[0058] エポキシ基含有架橋性単量体(b43)としては、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル基含有化合物; グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネートなどのグリシジルエステル基含有化合物; 3, 4-エポキシ-1-ブテンなどのエポキシ基含有不飽和炭化水素; などが例示される。

[0059] 単量体(b42)の中ではエチレンオキシド及びプロピレンオキシドがエピハロヒドリンゴム(B4)にゴム弾性等を付与する目的で好ましく用いられる。また、単量体(b43)はエピハロヒドリンゴム(B4)にゲル分を含有させる場合に用いられ、アリルグリシジルエーテルが好ましい。

[0060] また、エピハロヒドリンゴム(B4)を動的架橋させる際には、単量体(b41)の有するハロゲン原子を利用することができる。

[0061] エピハロヒドリンゴムを構成する単量体単位含有量の割合は、以下の範囲とすることが好ましい。

すなわち、単量体(b41)単位は、好ましくは20〜100モル%、より好ましくは25〜90モル%;単量体(b42)単位は、好ましくは0〜75モル%、より好ましくは10〜70モル%;単量体(b43)単位は好ましくは15モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

[0062] 単量体(b41)単位含有量が少なすぎると成形品の吸湿性が高くなる場合があり、多すぎると成形品の耐寒性が劣るおそれがある。単量体(b42)単位含有量が多すぎると成形時に発泡するおそれがある。

[0063] ゴム(B)の重合

本発明に用いるアクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)及びエピハロヒドリンゴム(B4)は、それぞれ上記の各ゴム形成用単量体を公知の重合方法で重合することにより得ることができる。具体的には、アクリルゴム(B1)及びニトリルゴム(B2)は乳化重合などにより、エピハロヒドリンゴム(B4)は溶液重合や溶媒スラリー重合などによって得ることができる。

[0064] また、水素化ニトリルゴム(B3)は、ニトリルゴム(B2)の炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより製造される。具体的には、ニトリルゴム(B2)の乳化重合後のラテックスを濃度約20重量%に調整してから該ゴム中の炭素-炭素不飽和結合に対して水素化する水層水素化法、又は、ニトリルゴム(B2)を有機溶媒に溶解した溶液中で、該ゴム中の炭素-炭素二重結合を水素化する油層水素化法などが例示される。水素化反応は、耐圧密閉容器に入れた上記の水系又は油系反応液にパラジウム等の白金族元素の化合物を触媒として添加し、溶存酸素を減圧、不活性ガスや水素によるパージ等で除去した後、通常、5〜150℃にて、水素を0.5〜20MPaの圧力で封入して行う。水素化率は、通常、70%以上、好ましくは80%以上である。

[0065] これらの製造法によって得られるゴム(B)は、架橋ゴムのコア層と、架橋性基を有するゴムのシェル層から成るコア-シェル構造であってもよい。

[0066] 熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹

脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A)と、アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエピハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種のゴム(B)と、を混練しながら動的架橋させることによって調製される。

[0067] 動的架橋とは、樹脂(A)とゴム(B)とを混練して樹脂(A)のマトリックス中にゴム(B)を微細に分散させつつ、ゴム(B)を架橋剤を用いて架橋させることをいう。動的架橋を行うことによって得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度及び、屈曲や定伸張に対する耐疲労性が改良された成形品を与えることができる。

[0068] 本発明において、動的架橋の架橋剤としては、ゴムの架橋剤として一般的に用いられている架橋剤を使用することができるが、ゴム(B)の架橋性基の種類に応じて以下のものを用いることが好ましい。

すなわち、架橋性基がハロゲン含有基である場合には、硫黄系架橋剤(金属石鹼を伴う場合あり)、トリアジン系架橋剤などが挙げられる。

架橋性基がエポキシ基である場合には、有機アンモニウム系架橋剤、イミダゾール系架橋剤、多価酸系架橋剤などが挙げられる。

架橋性基がカルボキシル基である場合には、多価アミン系架橋剤、ジイソシアナート系架橋剤などが挙げられる。

[0069] 本発明においては、樹脂(A)とゴム(B)との使用比率は、重量比で、 $A:B=20:80$ 〜 $95:5$ 、好ましくは $A:B=50:50$ 〜 $80:20$ である。ゴム(B)の量が少なすぎると圧縮永久歪みが大きくなるおそれがあり、逆に多すぎると動的架橋時のゴム(B)の分散が不十分になり、加工性が低下する可能性がある。

[0070] また、上記架橋剤の使用量は、樹脂(A)及びゴム(B)の合計100重量部に対して、好ましくは0.1〜2重量部、より好ましくは0.5〜1重量部である。架橋剤の量が少なすぎると、動的架橋時の架橋が十分進行せず、樹脂(A)中へのゴム(B)の分散が不十分になり、圧縮永久歪みが増大するおそれがあり、逆に多すぎると、樹脂(A)の分解を促進する可能性がある。

[0071] 動的架橋の方法は一般的な動的架橋法であればいずれでもよく、例えば、以下の方法による。まず、ゴム(B)を混練機で、通常、 $160\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ にて剪断を与えつつ混練する。次いで、これに樹脂(A)を加えて混練することによ

り、熔融した樹脂(A)のマトリックスにゴム(B)を分散させる。次いで、樹脂(A)のマトリックス中にゴム(B)が十分に微分散した時点で、上記架橋剤を添加してさらに混練することにより、ゴム(B)を架橋させる。

- [0072] 混練温度が低すぎると樹脂(A)が十分に熔融しないおそれがあり、逆に高すぎるとゴム(B)が熱劣化する可能性がある。

混練機としては、ブラベンダ、ラボプラストミルなどのバッチ式混練機;単軸押出機、二軸押出機などの連続式混練機;などを用いることができる。

押出機などの連続式混練機を用いる場合には、架橋剤は、押出機のパレルの途中に設けた添加孔から添加するのが好ましい。

- [0073] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラックやシリカなどの充填剤;老化防止剤;滑剤;老化防止剤などの、ゴムや樹脂に一般的に配合される配合剤を配合して用いてもよい。

- [0074] 前記方法により得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、架橋したゴム(B)の粒子が樹脂(A)のマトリックス中に微分散しており、熱可塑性エラストマーの性質を有する。

- [0075] 本発明の組成物は、熱可塑性エラストマーであるので、通常熱可塑性樹脂と同様に160〜350℃で押出成形、射出成形、トランスファー成形、圧縮成形、カレンダー成形などの方法によって成形することにより、任意の形状の成形品にすることができる。

- [0076] こうして得られる本発明の成形品は、ゴム弾性を有すると共に、耐熱性、耐油性及び機械的特性に優れ、かつ、圧縮永久歪みが小さく、耐疲労性に優れる。そのため、自動車関連の各種ゴム部品、例えば、シャフトシール、ベアリングシールなどのシール部品;エアーダクトホース、燃料ホース、オイルホースなどのホース部品;等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツなどのブーツ;などとして好適に使用される。

### 実施例

- [0077] 本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に示さない限り、「部」及び「%」は重量基準である。実施例、比較例及び参考例における各種物性

は、下記の方法により測定した。

[0078] (1) 融点

ポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)の融点は、示差走査型熱量計を用いて、融解熱のピーク温度より求めた。

[0079] (2) 曲げ弾性率

ポリアミド樹脂(A1)及びポリエステル樹脂(A2)の曲げ弾性率は、JIS D790に従い23℃で測定した。

[0080] (3) 引張強度及び引張破断伸び

熱可塑性エラストマー組成物を250℃に予熱したプレス機により成形し、厚み2mmのシートとした。そして、このシートを所定の形状に打ち抜いて、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、JIS K6251の引張試験に従って引張強度及び引張破断伸びを測定した。

[0081] (4) 耐熱性

前記(3)の引張強度及び引張破断伸びを測定した試験片と同様にして試験片を作製した。得られた試験片を150℃の環境下に70時間静置して、空気加熱老化を行い、この老化後の試験片を用いて、再度、前記(3)の方法で引張強度を測定し、前記(3)の測定値からの変化量(引張強度変化率:%)を求め、耐熱性を評価した。この変化量が0に近いほど耐熱性に優れる。

[0082] (5) 硬度

熱可塑性エラストマー組成物の硬度はJIS K6253の硬さ試験に従い測定した。

[0083] (6) 圧縮永久歪み

JIS K6262に従い、射出成形にて圧縮永久歪み測定用の試験片を作製し、得られた試験片を用いて、25%の圧縮率で120℃、70時間の圧縮条件で圧縮永久歪みを測定した。

[0084] (7) 耐疲労性

2mmのシートから所定の形状に打ち抜いた試験片を作製し、該試験片を破断伸びの2分の1まで伸張させ、次いで伸張0%の状態に戻す、という操作を300回/分の速度で繰り返し、試験片が破断するまでの回数を測定した。破断までの回数が多



いほど、耐疲労性に優れる。

[0085] (8)ムーニー粘度

ゴム(B)について、JIS K6300の未架橋ゴム物理試験法のムーニー粘度試験に従って、測定温度100℃におけるムーニー粘度 $ML_{1+4}$ を測定した。

[0086] (9)ゴム(B)中のゲル分含有量

ゴム(B)中のゲル分含有量は、ゴム(B)を良溶媒に溶解させたときの溶媒不溶解分の割合を測定することにより求めた。具体的には、まず、約0.2gのゴム(B)を秤量し、メチルエチルケトンに溶解させ、得られた溶液を金網等のフィルターで濾過する。そして、フィルター中に捕捉された不溶解分の、溶媒除去後の重量を測定し、溶解させたゴム全重量に対する割合を計算した。

[0087] 参考例1

アクリルゴム(B11)の製造

温度計、攪拌装置、窒素導入管及び減圧装置を備えた重合反応器に、イオン交換水200部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、アクリル酸エチル47部、アクリル酸n-ブチル50部、エチレングリコールジメタクリレート1部、及びフマル酸モノメチル2部を仕込み、減圧による脱気及び窒素置換を2回繰り返して酸素を十分除去した。そして、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部及びクメンハイドロパーオキシド0.005部を加えて、20℃、常圧下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が95%以上に達するまで反応を行った。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で凝固させて脱液し、クラムを水洗後乾燥してカルボキシル基含有アクリルゴム(B11)を得た。

得られたカルボキシル基含有アクリルゴム(B11)のゲル分は80%、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100℃)は45であった。

[0088] 参考例2

水素化ニトリルゴム(B31)の製造

温度計、攪拌装置、窒素導入管及び減圧装置を備えた重合反応器に、イオン交換水200部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、アクリロニトリル30部、ブタジエン67部、メタクリル酸2部及びジビニルベンゼン1部を仕込み、減圧による脱気及び窒素置換を2回繰り返して酸素を十分除去した。そして、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート

0.002部及びクメンハイドロパーオキシド0.005部を加えて、10℃、常圧下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が95%以上に達するまで反応を行い、カルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックスを得た。次いで、このラテックスを用いて全固形分濃度12重量%に調整したカルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックス4リットル(全固形分480g)を攪拌機付きの10リットルのオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した後、水素化触媒として酢酸パラジウムをその4倍モルの水2.4リットルに溶解して添加した。系内を2回水素ガスで置換後、内容物を50℃とし、3MPaまで水素ガスで加圧した状態で、6時間水素化反応を行い、次いで塩化カルシウムで凝固し、水洗、乾燥を経て水素化率95%のカルボキシル基含有水素化ニトリルゴム(B31)を得た。

得られたゴム(B31)のゲル分は85%、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100℃)は80であった。

[0089] 実施例1

ポリアミド樹脂(A11)とアクリルゴム(B11)との混練

東洋精機社製ラボプラストミル(内容量600ml)を用い、230℃に予熱したミキサーにアクリルゴム(B11)40部を入れて1分間素練りした。次いで、前記ミキサーにポリアミド樹脂(A11:6-ナイロン、平均重合度430、融点214℃、曲げ弾性率6,500kgf/cm<sup>2</sup>、ブチルベンゼンスルホンアミド(可塑剤)を15重量%含有)60部を投入して5分間混合し、その後、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤)0.5部を投入して、さらに7分間混合した。

[0090] そして、混合終了後、すみやかに混合物を取り出し、予熱していないプレス機でプレスすることによりシート状のサンプルとし、このサンプルを250℃に予熱したプレス機によりプレスして、2mm厚のシートに成形した。得られたシート状のサンプルを、前記方法により試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0091] 実施例2

ポリアミド樹脂(A12)とアクリルゴム(B11)との混練

実施例1において、ポリアミド樹脂(A11)の代わりにポリアミド樹脂(A12:12-ナイロン、平均重合度220、融点170℃、曲げ弾性率2,600kgf/cm<sup>2</sup>、n-オクチル-4

ーヒドロキシベンゾエート(可塑剤)を25重量%含有)を用いた以外は実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0092] 実施例3

ポリアミド樹脂(A11)とニトリルゴム(B21)との混練

実施例1において、アクリルゴム(B11)の代わりにニトリルゴム(B21; Nipol1072J 日本ゼオン製、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)48)を用いた以外は実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0093] 実施例4

ポリアミド樹脂(A11)と水素化ニトリルゴム(B31)との混練

実施例1において、アクリルゴム(B11)の代わりに水素化ニトリルゴム(B31)を用いた以外は実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0094] 実施例5

ポリアミド樹脂(A11)とエピハロヒドリンゴム(B41)との混練

実施例1において、アクリルゴム(B11)の代わりにエピハロヒドリンゴム(B41; Gech ron1100、日本ゼオン製、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)58)を使用し、酸化マグネシウムを1部添加した以外は実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0095] 実施例6

ポリエステル樹脂(A21)と水素化ニトリルゴム(B31)との混練

実施例4において、ポリアミド樹脂(A11)に代えてポリエステル樹脂(A21: ポリブチレンテレフタレート、重量平均分子量83,000、融点210°C、曲げ弾性率5,700kgf/cm<sup>2</sup>、フタル酸ーヒドロキシエチルー2ーエチルヘキシル(可塑剤)を15重量%含有)を用いた以外は実施例4と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0096] 実施例7

ポリアミド樹脂(A11)とアクリルゴム(B11)との混練

実施例1において、ポリアミド樹脂(A11)の添加量を35部、アクリルゴム(B11)の

添加量を65部とした以外は実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0097] 比較例1

高曲げ弾性率ポリアミド樹脂とアクリルゴム(B11)との混練

実施例1において、ポリアミド樹脂(A11)を高曲げ弾性率ポリアミド樹脂(6-ナイロン、UBEナイロン6 1030B、宇部興産社製、融点225℃、曲げ弾性率26,000kgf/cm<sup>2</sup>)に変更した以外は、実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0098] 比較例2

低融点ポリアミド樹脂とアクリルゴム(B11)との混練

実施例1において、ポリアミド樹脂(A11)を低融点ポリアミド樹脂(ナイロンコポリマー:ベスタミドE40、ダイセル・デグサ製、融点150℃、曲げ弾性率1,000kgf/cm<sup>2</sup>)に変更した以外は、実施例1と同様に混練、動的架橋を行い試験、評価した。結果を表1に記載する。

[0099] [表1]

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
ポリアミド樹脂(A1)	6-ナイロン	12-ナイロン	6-ナイロン	6-ナイロン	6-ナイロン	-	6-ナイロン	6-ナイロン*1	ナイロン コポリマー*2
融点 (°C)	214	170	214	214	214	-	214	225	150
曲げ弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	6500	2600	6500	6500	6500	-	6500	26000	1000
量 (部)	60	60	60	60	60	-	65	60	60
ポリエステル樹脂(A2)	-	-	-	-	-	ポリエステル 樹脂 (A21)	-	-	-
融点 (°C)	-	-	-	-	-	210	-	-	-
曲げ弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	-	-	-	5700	-	-	-
量 (部)	-	-	-	-	-	60	-	-	-
ゴム(B)	アクリルゴム (B11)	アクリルゴム (B11)	ニトリルゴム (B21)	水素化 ニトリルゴム (B31)	エポハロトリ ンゴム (B41)	水素化 ニトリルゴム (B31)	アクリルゴム (B11)	アクリルゴム (B11)	アクリルゴム (B11)
量 (部)	40	40	40	40	40	40	35	40	40
引張強度 (Mpa)	12.6	10.2	14.3	23.2	13.4	21.3	10.8	14.2	13.7
破断伸び (%)	170	270	180	260	200	240	160	180	310
硬度(シヨアド)	29	25	32	33	31	30	25	46	26
耐熱性 強度変化率 (%)	-12	-14	-56	-25	-47	-27	-15	-18	溶融
圧縮永久歪み (%)	39	45	59	48	53	43	31	75	95
耐疲労性 (回)	>500000	>500000	>500000	>500000	>500000	>500000	>500000	4000	>500000

\*1: UBEナイロン6 1013B (宇部興産製)

\*2: ベスタミドE40 (ダイセル・デグサ製)

[0100] 表1が示すように、本発明の要件を満たす熱可塑性エラストマー組成物はいずれも耐熱性に優れ、かつ、圧縮永久歪みが小さく、耐疲労性に優れる成形品を与えた(実施例1〜7)。

[0101] 一方、曲げ弾性率が高すぎるポリアミド樹脂を用いてアクリルゴムと共に混練してゴムを動的架橋してなる組成物をプレス成形して得たシートは、圧縮永久歪が大きく、耐疲労性に劣る結果となった(比較例1)。

また、融点が低すぎるポリアミド樹脂を用いてアクリルゴムと共に混練してゴムを動的架橋してなる組成物をプレス成形して得たシートは、圧縮永久歪が大きく、耐熱性が低くなる結果となった(比較例2)。

## 請求の範囲

- [1] 融点が160〜300℃、温度23℃における曲げ弾性率が10,000kgf/cm<sup>2</sup>以下であるポリアミド樹脂(A1)又はポリエステル樹脂(A2)の少なくとも一種の樹脂(A) 20〜95重量%と、  
アクリルゴム(B1)、ニトリルゴム(B2)、水素化ニトリルゴム(B3)及びエピハロヒドリンゴム(B4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種のゴム(B) 5〜80重量%と、  
を混練しながら動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] 前記樹脂(A)が、可塑剤を含有しており、  
前記可塑剤の含有量が、前記樹脂(A) 100重量部あたり、1〜50重量部である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 前記ゴム(B)が、ゲル分を含有しており、  
前記ゲル分の含有量が、前記ゴム(B)全体100重量%に対して、30〜100重量%である請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] 前記ゴム(B)の粒子が、前記樹脂(A)のマトリックス中に微分散している請求項1〜3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [5] 請求項1〜4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を160〜350℃で成形してなる成形品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016106

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08J3/24, C08L9/02, C08L33/06, C08L67/00, C08L71/03, C08L77/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08J3/24, C08L9/00-101/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-64262 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claim 1; Par. Nos. [0010], [0011], [0014] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-191928 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims 1, 2; Par. No. [0018] (Family: none)	1-5
A	JP 9-225066 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims 1, 3; Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November, 2004 (25.11.04)		Date of mailing of the international search report 14 December, 2004 (14.12.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08J 3/24, C08L 9/02, C08L 33/06, C08L 67/00, C08L 71/03, C08L 77/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08J 3/24, C08L 9/00-101/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2004年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-64262 A (横浜ゴム株式会社) 2003. 03. 05、【請求項1】、段落【0010】、【0011】、【0014】 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 2000-191928 A (住友ゴム工業株式会社) 2000. 07. 11、【請求項1】、【請求項2】、段落【0018】 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25. 11. 2004	国際調査報告の発送日 14.12.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-225066 A (住友ゴム工業株式会社) 1997. 09. 02、【請求項1】、【請求項3】、段落【0010】、【0011】 (ファミリーなし)	1-5